Über einige neue
Derivate des Cumarons.

O. Richter.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1898.

Über einige neue
Derivate des Cumarons.

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

O. Richter

aus Brehna.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

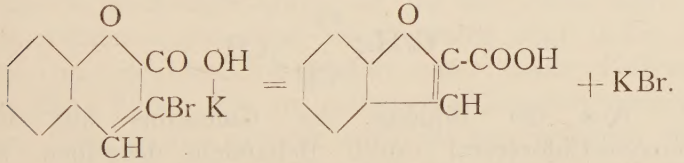
vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

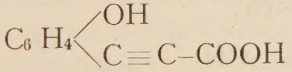
https://archive.org/details/IA41552726_0165

Einleitung.

Das Cumaron wurde zuerst von Fittig und Ebert[1] durch Spaltung der Cumarilsäure erhalten. Gleichzeitig lässt sich aus dieser Bildung die Constitution des Cumarons feststellen, indem man weiter auf die Cumarilsäure zurückgreift. Letztere wird nach Perkin[2] aus α-Bromcumarin durch Behandeln mit alcoholischer Kalilauge erhalten, nämlich:



Dass derselben diese Constitution zukommt, und dass sie nicht wie von Beilstein[3] zuerst angenommen wurde eine Oxyphenylpropiolsäure



ist, geht aus den verschiedenen Versuchen von Fittig und Ebert[4] hervor. Beim Behandeln

---

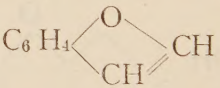
[1]) Ann. 216. 168.
[2]) J. chem. soc. 1871. 178.
[3]) Handbuch. S. 1015.
[4]) Ann. 216. 168.

mit Wasserstoff in statu nascendi nimmt sie 2 Atome Wasserstoff auf und geht in Hydrocumarilsäure $C_6H_4\begin{cases}O\\CH_2\end{cases}CH-COOH$ über. Wenn sie eine Oxyphenylpropiolsäure wäre, so müsste die Bildung der isomeren Cumarsäure $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH=CH-COOH\end{cases}$ beziehungsweise der Melilotsäure

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2-CH_2-COOH.\end{cases}$$

stattfinden. Der Ester der Hydrocumarilsäure müsste sich zudem in Natronlauge auflösen, was nicht der Fall ist.

Aus allen diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dass die Cumarilsäure kein Phenolhydroxyl enthält. Demzufolge kommt der Cumarilsäure die oben angeführte Constitutionsformel zu und dem daraus durch Destillation mit Kalk gewonnenen Cumaron folgende:



Aus der Bildung des Cumarons aus dem o-oxy-ω-Chlorstyrol durch Behandeln desselben mit concentrirter Kalilauge nach Komppa[1] geht hervor, dass man das Cumaron auch als ein Derivat des Styrols auffassen kann. Die Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

Synthetisch wurde das Cumaron auch noch von Rössing[2] aus o-Aldehydophenoxyessigsäure dar-

[1]) Ber. 26, 2971.
[2]) Ber. 17. 3000.

gestellt und vor einigen Jahren auch in den indifferenten Bestandteilen des Steinkohlentheers von Krämer und Spilker[1] aufgefunden und daraus leicht mit Hilfe seiner Bromverbindungen in grösseren Mengen isolirt.

Die Anzahl der aus den Cumaron bis jetzt erhaltenen Derivate ist noch ziemlich gering, was wohl hauptsächlich darin seinen Grund hat, dass sich das Cumaron bei den verschiedenen Versuchen als ein sehr indifferenter Körper erwiesen hat. So z. B. wird Cumaron von wässrigen und alcoholischen Alkali garnicht angegriffen; auf schmelzendes Alkali getröpfelt, destillirt es bis auf ganz kleine Mengen, welche verkohlen, unverändert über. (Krämer und Spilker). Ebenso indifferent zeigt es sich gegen Kaliumcyanid und Salzsäure, wässriges Ammoniak und Clorzink bei niederen Temperaturen, sowie im Einschluss auf 300°.

Es geht daraus hervor, dass das Cumaron ein äusserst beständiger Körper ist, der sich jedoch starken Mineralsäuren gegenüber reactionsfähig zeigt, indem er mit concentrirter Schwefelsäure unter starker Färbung ein Harz bildet, das ein polymeres Cumaron vorstellt und Paracumaron genannt wird, die hier nebenbei entstehenden Sulfosäuren krystallisiren nicht, und ihre Salze trocknen zu seifenartigen Schmieren ein.

Brom- und Jodwasserstoff verwandeln das Cumaron in amorphe Producte; oxydirende Mittel wie Chromsäure und Permanganat lassen Cumaron entweder unverändert oder verbrennen es vollständig. Abbauproducte sind in Folge dessen nicht erhalten worden.

Von Dennstedt und Ahrens[2] ist ein α-Cumaronnitrosit dargestellt, das man durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Cumaron

---

[1]) Ber. 23, 78.

[2]) Ber. 28. 1333.

als weisse in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Krystalle erhält, welche unter Zersetzung bei 114°—116° schmelzen.

Ein dem Cumaron ganz nahe verwandter Körper ist das Inden, das in seinem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit dem Cumaron zeigt. Es wird ebenfalls in den höher siedenden Theerölen gefunden und daraus nach Krämer und Spilker[1] mit Hülfe seines Pikrats erhalten. Wie das Cumaron zur Vervollständigung der Furfurangruppe beiträgt, so vervollständigt das Inden die Fluorengruppe.

Mit concentrirter Schwefelsäure verharzt das Inden anolog unter Bildung des sogenannten Paraindens bei Anwendung von viel Schwefelsäure und längerer Einwirkung bildet sich ein umschmelzbarer und fast in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, der nicht analysenrein zu erhalten ist.

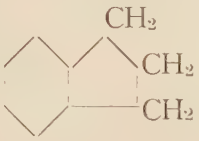
Wie im späteren Teil der Arbeit gezeigt wird, liefert das Cumaron beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure zwei Nitroproducte und ausserdem ein wohl definirtes Oxydationsproduct p-Nitrosalicylsäure; während beim Behandeln des Indens mit Salpetersäure bisher noch keine Nitroproducte erhalten wurden, konnte die Bildung eines charakterisirten Oxydationsproductes festgestellt werden. Sowohl das Inden als auch das später unten zu beschreibende Indendibromid liefern bei längerem Kochen mit 30% Salpetersäure die o-Phtalsäure, welche bei Verdunsten der Salpetersäure zurückbleibt. (Krämer und Spilker[1]).

Mit Permanganat und Chromsäure werden keine brauchbaren Oxydationsprodukte erhalten. Durch Wasserstoffaufnahme, z. B. beim Behandeln mit Natrium in

---

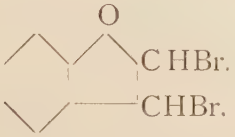
[1]) Ber. 23, 3276.

alcoholischer Lösung geht das Inden leicht unter Aufhebung der doppelten Bindung in das Hydrinden[1] über.



Zum Vergleich sollen hier die analogen Cumaron- und Indenderivate kurz beschrieben werden.

Cumarondibromid



Dasselbe wird nach Fittig und Ebert[2] durch Vermischen der Lösungen von Cumaron und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff erhalten. Nach Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alcohol gereinigt wird. Schmelzpunkt 88—89°. Das Cumarondibromid ist ein unbeständiger Körper, der stetig etwas Bromwasserstoff verliert und beim Kochen mit Wasser Cumaron regenerirt

Monobromcumaron, C_8H_5OBr.

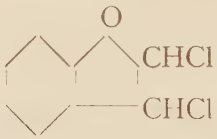
Aus dem Cumarondibromid erhält man nach Krämer und Spilker[3] durch Abspalten von 1 Mol. Bromwasserstoff leicht das Monobromcumaron. Das gepulverte Cumarondibromid wird in heisse alcoholische Kalilauge eingetragen, und das nach dem Verdünnen mit Wasser am Boden des Gefässes sich ansammelnde braune Öl mit Wasser-

[1]) Ber. 23, 3276.
[2]) Ann. 216, 168.
3) Ber. 23, 78.

dämpfen übergetrieben: Es geht hellgefärbt über und erstarrt sehr bald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren erhält man fast farblose Prismen vom Schmelzpunkt 39°, Siedepunkt 219°—220°. Nach den Angaben von Fittig und Ebert ist alcoholisches Alkali bei Siedehitze noch ohne Einwirkung darauf, erst bei 200° findet Bildung von Bromkalium statt.

Die Stellung des Bromatoms ist noch nicht bekannt, und es sind auch keinerlei Versuche darüber veröffentlicht.

Cumarondichlorid.



Ausser den Bromverbindungen sind von Krämer und Spilker[1] auch die entsprechenden Chlorverbindungen dargestellt worden. Beim Einleiten von Chlor in eine Mischung von Cumaron und getrocknetem Äther, so lange davon aufgenommen wird, erhält man ein gelbliches Öl, das nach Verdunsten des letzteren zurückbleibt, bei 245°—248° unter geringer Zersetzung siedet und auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist; jedoch spalten sich schon dabei geringe Mengen Chlorwasserstoff ab.

Monochlorcumaron. $C_8 H_5 O Cl$.

Durch Behandeln mit alcoholischem Alkali spaltet sich ähnlich wie bei den Bromverbindungen unter ganz geringer Verharzung 1 Mol Chlorwasserstoff ab. Beim Übertreiben mit Wasserdampf scheidet sich das

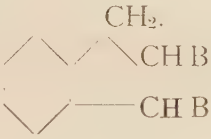
[1]) Ber. 23, 78.

Monochlorcumaron zunächst als Öl ab, das bald zu festen Massen erstarrt. Aus Alcohol bildet es glasglänzende Prismen, die bei 71°—75° schmelzen und bei 215—217° sieden.

Mit Jod verbindet sich Cumaron bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen tritt unter völliger Verharzung eine heftige Reaction ein.

Indendibromid.

Analog dem Cumaron ist auch das Inden befähigt, leicht zwei Atome Brom aufzunehmen und ein Additionsproduct zu liefern. Man gelangt so zu dem von Krämer und Spilker[1] dargestellten Indendibromid

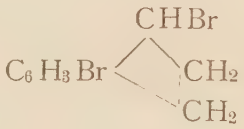


Man erhält es, indem man in eine Lösung des Indens in trockenem Äther die berechnete Menge Brom einträgt. Das hinterbleibende Öl erstarrt sehr bald und lässt sich am besten durch Abpressen und Waschen reinigen und stellt dann prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 43°—45° vor. Wenn schon das Cumarondibromid unbeständig war, so ist es das Indendibromid noch viel mehr. An der Luft giebt es sehr leicht Bromwasserstoff ab, färbt sich hierbei braun und verharzt schliesslich. Schon beim Stehen mit Wasser, wenn auch langsam, schneller beim Erhitzen damit erfolgt eine Umsetzung; unter Bromwasserstoffabspaltung tritt eine Hydroxylgruppe ein und man erhält das Indenoxybromid von der Zusammensetzung $C_9 H_9 O Br$.

[1]) Ber. 23, 3276.

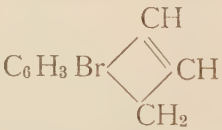
Es ist nicht möglich, aus dem Dibromid mit alcoholischem Alkali 1 Mol. Bromwasserstoff abzuspalten und ein Monobrominden zu erhalten, sondern man gelangt stets zu bromfreien harzigen Körpern, die nicht analysirbar sind.

Ein diesem angeführten Dibrominden isomeres wird nach Perkin und Revay[1] erhalten durch Einwirken von Brom auf die Lösung des Hydrindens in Chloroform. Es stellt ein im Kern und der Seitenkette substituirtes Dibromhydrinden, nämlich:

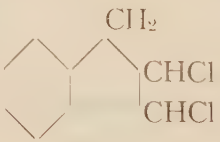


dar.

Dieses spaltet bei der Destillation leicht 1 Mol Bromwasserstoff ab und geht über in Monobrominden.



Ebenso leicht wie Brom nimmt Inden auch zwei Atome Chlor auf und man erhält das von Spilker dargestellte Indendichlorid. Es bleibt nach Verdunsten der mit Chlor gesättigten ätherischen Lösung als Öl zurück, das alsbald krystallinisch erstarrt und folgende Constitution besitzt:



[1]) B. 26, 2254.
[2]) B. 26, 1541.

Es ist ebenfalls ein sehr unbeständiger Körper, der leicht Chlorwasserstoff abspaltet und analog sich in Hydrindenoxychlorid $C_9 H_9 OBr$. überführen lässt.

Von Chlorderivaten wäre noch das von Hausmann[1] dargestellte und im Seitenkern zweimal substituirte Dichlorinden $C_9 H_6 Cl_2$ anzuführen.

Es ist analog zusammengesetzt, wie die im späteren Teile der Arbeit angeführten Dibrom- und Dichlorsubstitutionsproducte des Cumarons.

Es wird erhalten, indem man Hydrinden mit Phosphorpentachlorid erhitzt. Beim Übertreiben im Dampfstrome geht ein Öl über, das bald fest wird und dann glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 29° vorstellt.

Aus den angeführten Angaben geht hervor, dass das Inden in seinen Halogenadditionsproducten viel unbeständiger ist als das Cumaron und dass ferner die Lagerung der Atome im Seitenkern keine sehr stabile zu sein scheint.

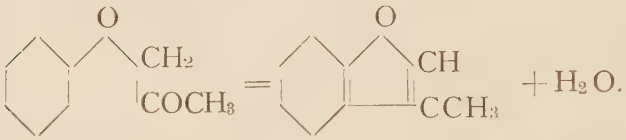
Vom Cumaron existiren noch eine Anzahl von Derivaten, die aber meist nur nebenher oder auf synthetischem Wege erhalten worden sind und für mich weniger Interesse hatten, mit Ausnahme des von Hantzsch[2] und später von R. Stoermer[3] erhaltenen Methylcumarons, mit Hülfe dessen die Stellung des Bromatoms im Monobromcumaron bestimmt werden sollte. Es sollte nämlich mit Hülfe von Zinkmethyl oder nach der Fittigschen Synthese für das Bromatom Methyl eingeführt werden und durch Vergleich des Siedepunktes oder des Schmelzpunktes des leicht zugänglichen Pikrats sollte die Identität oder Verschiedenheit des erhaltenen Methylcumarons nachgewiesen werden.

---

1) Ber: 22, 2025.
2) Ber. 19. 1294.
3) Ber: 28. 1254.

Hantzsch erhielt das β-Methylcumaron durch Destillation von β-Methylcumarilsäure, dieselbe zerfällt dabei spontan in Kohlensäure und β-Methylcumaron.

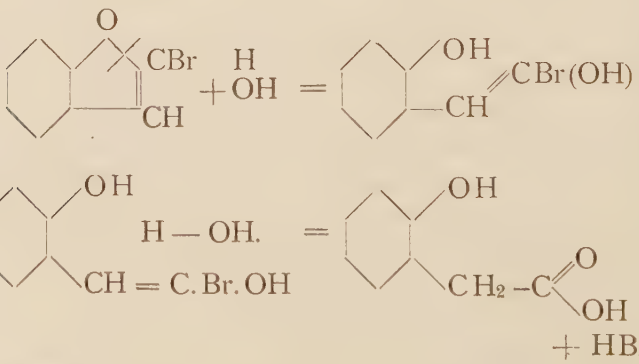
Nach R. Stoermer lässt sich das Phenacetol durch Anwendung stark gekühlter Schwefelsäure gut zu dem β-Methylcumaron condensiren.



Dass sich aus dem Cumaron Abbauproducte erhalten lassen, wird unten im experimentellen Teile gezeigt werden, aus deren Auftreten zugleich sich vielleicht ein Schluss auf die Stellung des Bromatoms ziehen lässt.

Durch Einwirkung von alcoholischen Alkali auf Monobromcumaron entsteht nämlich o-Oxyphenylessigsäure, eine Säure, die schon von A. von Bayer und P. Fritsch[1] aus der o-Oxymandelsäure durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure erhalten worden ist.

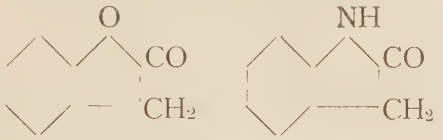
Die Umsetzung erfolgt wahrscheinlich folgendermassen:



[1]) B. 17, 974.

Durch Destillation geht die Säure unter Wasserabspaltung in das Lacton vom Siedepunkt 236—238° über. Durch Umkrystallisation aus Äther erhält man rautenförmige Tafeln vom Schmelzpunkt 49°.

Das Lacton entspricht durchaus dem Oxindol, wie folgende Zusammensetzung zeigt:



Aufgabe der vorliegenden Arbeit, welche auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. R. Stoermer ausgeführt wurde, war es, die Einwirkung von Salpetersäure auf Cumaron zu untersuchen, die Constitution des Bromatoms im Monobromcumaron zu bestimmen; Versuche mehrere neue Halogenderivate des Cumarons darzustellen und zuletzt die Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromcumaron festzustellen. Die erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Abhandlung mitgeteilt.

Experimenteller Teil.

Das bei der vorliegenden Arbeit verwendete Cumaron wurde von der Theerproducten-Fabrik Erkner bei Berlin bezogen. Monobrom- und Monochlorcumaron stellte ich mir selbst nach den von Fittig und Ebert[1] und Krämer und Spilker[2] angegebenen Verfahren dar.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Cumaron und Halogenderivate desselben.

Wie schon in der Einleitung angegeben ist, wird das Cumaron von Mineralsäuren, Brom- und Jodwasserstoffsäure teils in amorphe, teils in harzige Producte verwandelt. Oxydirende Mittel, wie Chromsäure und Permanganat greifen es garnicht an, oder verbrennen es vollständig. Es schien daher nicht sehr aussichtsvoll, die Einwirkung von Salpetersäure zu untersuchen. Ueberraschender Weise liessen sich jedoch aus dem Reactionsproduct zwischen Cumaron und concentrirter Salpetersäure nicht nur zwei isomere, sondern auch ein wohl definirtes Oxydationsproduct gewinnen.

In analoger Weise wurde aus Monobrom- und Mono-

[1] Ann. 216, 168.
[2] Ber. 23, 78.

chlorcumaron Nitrohalogencumarone, und diese sogar in guter Ausbeute, gewonnen.

Nitrirungsversuche des Cumarons.

Beim tropfenweisen Eintragen von Cumaron in abgekühlte rauchende Salpetersäure erfolgt sehr heftige Reaktion und starke Erwärmung des Gemisches. Man erhält eine dunkelgefärbte Masse aus der mit Wasserdämpfen nichts abgetrieben werden konnte und sich ein bestimmt charakterisirter Körper nicht erhalten liess. Ebenso erfolglos verläuft der Versuch, wenn man Cumarondämpfe durch concentrirter Salpetersäure leitet, ein Verfahren, das nach dem Vorgange V. Meyers[1] bei der Nitrirung des Thiophens, versucht wurde. Man erhält hierbei Schmieren, aus denen mit Wasserdämpfen noch geringe Mengen unangegriffenes Cumaron übergetrieben werden konnten.

Bessere Resultate erzielt man nach folgendem Verfahren;

5 gr. Cumaron werden in 50 gr. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,41. eingetragen. Nach kurzer Zeit färbt sich das oben auf schwimmende Öl dunkel und es tritt unter Entwickelung von braunroten Dämpfen heftige Erwärmung ein, wobei, um die Reaktion abzuschwächen, das Gefäss von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser getaucht wurde. Nach Beendigung der Reaction wäscht man die entstandene braune, weiche und zähe Masse mit Wasser ab und unterwirft sie der Destillation mit Wasserdämpfen. Dabei geht eine schwach gelbgefärbte, krystallinische Substanz über, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alcohol

[1]) Ber. 17,2648. 18,533.

gelbe, glänzende Nadeln liefert, die federartig angeordnet sind und bei 134° schmelzen. Ausbeute beträgt hierbei circa 5%.

Erheblich günstiger verläuft der Versuch, die Nitrirung in einem Verdünnungsmittel vorzunehmen und zwar in Eisessiglösung, ebenso ist es sehr vorteilhaft, möglichst kleine Mengen von Cumaron zu nitriren, da hierbei die Ausbeute eine bessere ist. So wurden zur Zeit immer nur 5 gr. Cumaron angewendet mit 30 gr. Eisessig verdünnt und 15 gr. concentrirte Salpetersäure hinzugefügt. Hierbei muss man vorsichtig erwärmen bis Reaktion eintritt, die Einwirkung ist noch sehr heftig und verursacht zuweilen ein Herausschleudern der Flüssigkeit aus dem Gefässe. Nach vollendeter Reaction verdünnt man mit Wasser, äthert aus und unterwirft dann den vom Abdunsten des Äthers zurükbleibenden Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen. Es geht hierbei ebenfalls eine gelbgefärbte Substanz über, die sich schon teilweise im Kühlrohr des Kühlers absetzt. Die grösste erreichte Ausbeute betrug ungefähr 12 Procent. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol wurde auch der Schmelzpunkt 134° erreicht.

Die Elementaranalyse lieferte nachstehende auf die Formel des Nitrocumarons $C_8 H_5 ONO_2$ stimmende Ergebnisse:

I. 0,1296 gr. Subst. ergaben 0,2784 CO_2 und 0,0372 H_2O.

II. 0,0929 gr. Subst. lieferten bei einer Temperatur von 17° und 749 mm. Barometerstand 7,2 ccm. feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,89	C = 58,59
H = 3,06	H = 3,19
N = 8,58	N = 8,86

Beim Umkrystallisiren bleibt in der alcoholischen Mutterlauge immer eine niedrigschmelzende Substanz, die besonders nach dem letzten Verfahren reichlicher erhalten wird, und nach häufigerem Umkrystallisiren kleine, gelbe Nadeln bildet, welche sich am Licht leicht oberflächlich dunkel färben und bei 85° schmelzen. Man kann wohl annehmen, dass hier das dem o-Nitrophenol entsprechende Nitrocumaron vorliegt, denn die Resultate der Analysen bestätigten die Formel für Nitrocumaron $C_8 H_5 ONO_2$.

I. 0,1650 gr. Subst. ergaben 0,3537 gr. CO_2 und 0,0490 gr. H_2O.

II. 0,1632 gr. Subst. lieferten bei 24° und 763 mm Barometerstand 12,9 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,89	C = 58,46
H = 3,06	H = 3,29
N = 8,58	N = 8,83

Im Destillationskolben hinterbleibt eine grosse Menge braungefärbtes, sprödes Harz, da die Verschmierung trotz des angewendeten Verdünnungsmittels immer noch eine erhebliche ist. Das Harz wird von Alkalien nicht gelöst und auch in kaltem Alcohol ist es schwer löslich, es wurde nicht weiter der Untersuchung unterworfen. Hebt man die darüberstehende, braune, klare Flüssigkeit ab und engt sie ein, so scheidet sich ein dunkles Öl ab, aus dem ebenso wie an der Oberfläche der wässrigen Lösung, nach längerem Stehen gelbe Nadeln auskrystallisiren. Durch wiederholtes Aufstreichen auf frische Thonplatten erhält man ein von der anhaftenden, dunklen Schmiere befreites, hellbraun gefärbtes Product, das sich unter Kohlensäureentwickelung in Sodalösung auflöst und auf Zusatz einer Säure krystallinisch wieder ausgefällt wird. Es lag hier demzufolge eine organische Säure vor. — Durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol und

durch Kochen der alcoholischen Lösung der durch Auflösen in Soda und mittelst Säure wieder ausgefällten gereinigten Substanz mit reiner Tierkohle erhält man weisse lange dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 228°, den für p-Nitrophenol-o-carbonsäure von Hübner[1] angegebenen Schmelzpunkt die folgende Stickstoffbestimmung beweist, dass die p-Nitrosalicylsäure sich hier gebildet hat.

0,0978 gr. Substanz ergaben bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstande von 761 mm 6,5 ccm feuchten N.

Formel: $C_6H_3.OH.COOH.NO_2$

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,64	N = 7,57.

Diese erhaltene p-Nitrosalicylsäure entspricht mit grösster Wahrscheinlichkeit dem höher schmelzenden Nitrocumaron vom Schmelzpunkt 134°. Es war nun von Wichtigkeit, auch noch die für das niedrig schmelzende Product Schmelzpunkt 85° zugehörige o-Nitrosalicylsäure zu erhalten, um sogleich einen Nachweis der Constitution der beiden erhaltenen isomeren Nitrocumarone, die sich durch ihre Löslichkeit in Alcohol und durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden, zu führen.

Ein Versuch, das vermutliche o-Nitrocumaron durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in die zugehörige o-Nitrosalicylsäure überzuführen, verlief resultatlos.

Da die o-Nitrosalicylsäure in Wasser etwas leichter löslich ist als die p-Säure, war es möglich, dass erstere übersehen worden war und musste deswegen das aus der Destillationsflüssigkeit beim Einengen sich ausscheidende Öl noch näher untersucht werden. Wie schon erwähnt wurde, reinigt man dieses Product durch Auflösen in Sodalösung und wieder Ausfällen mit verdünnten Säuren. Verdünnt man diese braungefärbte,

[1]) Ber. 7, 1320. Schiff und Masino Ann. 198, 259.

saure Flüssigkeit mit Wasser, schüttelt gut umfiltrirt, dann von dem am Boden sich absetzenden, krystallinischen Niederschlage ab und äthert das Filtrat aus, so bleibt nach Verdunsten des Äthers ein dickflüssiges Öl zurück, das mit Sodalösung aufbraust. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich aus der Lösung eine gelbe Substanz ab, die nach dem Trocknen bei 106° schmolz. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol stieg der Schmelzpunkt auf 111° und es wurden dünne Nadeln erhalten. Da mir nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, entschloss ich mich, obwohl der Schmelzpunkt von dem für o-Nitrosalicylsäure angegebenen noch um 14° getrennt war, nicht noch einmal umzukrystallisiren, sondern eine Stickstoffbestimmung zu machen, die aber leider nicht das gewünschte Resultat lieferte.

Das Resultat auf die Formel

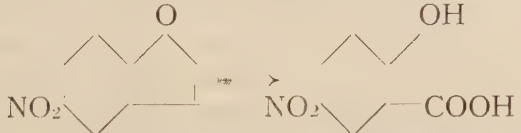
$$C_6H_3.OH.COOH.NO_2.H_2O.$$

berechnet war folgendes:

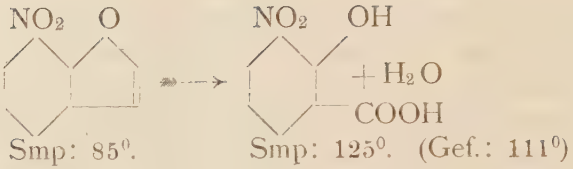
0,1097 gr. Substanz ergaben 8,5 ccm. feuchten N bei 760 mm. Barometerstand und einer Temperatur von 12°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,97%	N = 9,19%.

Obwohl die Analyse auf die Formel der o-Nitrosalicylsäure so wenig stimmte, glaube ich doch annehmen zu können, dass die beiden erhaltenen Nitrocumarone die p- und o-Verbindungen darstellen, denen dann jedesmal die zugehörigen Nitrosalicylsäuren entsprechen. Die Constitution der erhaltenen Verbindungen ist mit grösster Wahrscheinlichkeit folgende:



Smp: 134°. Smp: 228°.



Nitrobromcumaron $C_8H_4OBrNO_2$.

Diese Verbindung erhält man durch Eintragen von Monobromcumaron in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,41 und Erwärmen bis zum Eintritt der Reaktion. Es ist viel werth, einen grossen Überschuss von Salpetersäure anzuwenden, da man dadurch eine bessere Ausbeute erzielt. Nach dem Erkalten erstarrt das am Boden schwimmende Öl zu einer krystallinischen Masse und auch aus der Salpetersäure scheiden sich feine nadelförmige Krystalle ab. Abfiltrirt und nach dem Abwaschen mit Wasser aus verdünnten Alcohol umkrystallisirt, resultiren lange dünne glänzende Nadeln von rötlich gelber Farbe. Schmelzpunkt 132°.

Analyse:

I. 0,1929 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 767 mm und 13° 9,3 ccm feuchten N.

II. 0,1751 gr. Substanz ergaben 0,1374 gr. Ag. Br.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,78	N = 5,75
Br = 33,05	Br = 33,35.

Verdünnt man die alcoholische Mutterlauge mit Wasser und engt etwas ein, so scheidet sich ein braunes Öl ab, aus dem nach und nach kleine Nädelchen auskrystallisiren, die aber bei den verschiedenen Versuchen nach dem Reinigen keinen konstanten Schmelzpunkt zeigten und verschiedentlich bei 94°, 105° und 114° schmolzen. Auch hier scheint sich ein isomeres gebildet zu haben, das aber stets noch mit dem höher schmelzenden Nitrobromcumaron vermengt ist und sich von diesem nicht trennen lässt.

Eine gleichzeitige Oxydation zu einer Carbonsäure wie bei der Nitrirung des Cumarons findet hier nicht statt, es konnten wenigstens keine Säuren aufgefunden werden. Wohl aber konnte die Bildung von Trinitrophenol nachgewiesen werden. Dampft man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit bis fast zur Trockne ein, so resultiren kleine gelbe Blättchen, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol auf 119° stieg. Der Schmelzpunkt von Trinitrophenol beträgt 122,5°.

Bei der Analyse lieferten:

0,1271 gr. Subst. bei einem Barometerstande von 759 mm und einer Temperatur von 13° 20,8 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,34%	18,97%.

Ausserdem schied sich auf Zusatz von Kalilauge zu einer wässerigen Lösung dieser Substanz das schwerlösliche Kaliumpicrat aus.

Nitrochlorcumaron.

$C_8 H_4 OCl NO_2$.

Das Nitrochlorcumaron erhält man ganz analog der Bromverbindung. Nach dem Umkrystallisiren bildet es feine, gelbe Nadeln, die bei 157° schmelzen.

Die Analysen lieferten folgendes Resultat:

I. 0,1210 gr. Substanz gaben 7,7 ccm feuchten N bei einem Barometerstande von 769 mm und bei einer Temperatur von 23°.

II. 0,1435 gr. Substanz ergaben 0,2599 gr. Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,08	N = 7,25
Cl = 17,97	Cl = 18,11.

Auch hier konnte aus der alcoholischen Mutter-

lange noch eine niedriger schmelzende, sehr voluminöse Substanz in kleinen feinen Nadeln erhalten werden vom Schmelzpunkt 109°. Jedoch liessen die bei der Analysirung der Substanz erhaltenen Resultate nicht mit Bestimmtheit auf ein Chlornitrocumaron schliessen. Die Analysen lieferten 0,99% N. zuviel und ebenso 1,04% Cl. zuviel. Die Ausbeute an dieser Substanz war leider sehr gering.

Versuche der Darstellung des Amidocumarons.

So leicht die verschiedenen Nitroverbindungen des Cumarons und der Halogenderivate erhalten wurden, so schwer scheint es zu sein, zu den entsprechenden Amidocumaronen zu gelangen. Es wurde bei den verschiedenen Versuchen nicht nur aus dem Nitrocumaron die Nitrogruppe eliminirt, sondern sogar aus dem Nitrobromcumaron in verschiedenen Fällen das Bromatom.

Behandelt man Nitrocumaron, das mit Wasser angeschüttelt ist, mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge Zink- und Salzsäure längere Zeit unter Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so tritt nach und nach Lösung des Nitrokörpers ein, ein Zeichen, dass die Reaction beendet ist. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit geht beim Übertreiben mit Wasserdämpfen unter Auftreten von Ammoniakgeruch eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit über, deren Ätherauszug wenig dunkle Schmiere zurücklässt, die sich nicht in Säuren auflöst. Ein einziges Mal ist es indessen gelungen, ein krystallisirtes basisches Product mit Wasserdampf überzutreiben, doch hatten alle neuen desbezüglichen Versuche negativen Erfolg. Da ich annahm, dass vielleicht durch die Destillation

Zersetzung des gebildeten Amidokörpers eingetreten sei, wurde bei einem anderen Versuche, die alcoholische Flüssigkeit sofort ausgeäthert. Aber auch hier erhält man nur dickflüssige, braune Rückstande, von denen sich Spuren in Salzsäure auflösen. Bei anderen Versuchen mit Zinkstaub und Essigsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Schwefelammonium wurden auch keine definitiven Resultate erzielt, indem stets nur schmierige Rückstände zurückblieben, die sich garnicht oder nur wenig in Säuren auflösen. Bei einem Versuche, Nitrocumaron mittelst Schwefelammonium zu reduziren, konnte das Brom nach der Reduction anorganisch nachgewiesen werden.

Versuche zur Bestimmung der Stellung des Bromatoms im Monobromcumaron.

Der Beweis für die Stellung des Broms im Bromcumaron sollte durch Einführung einer Methylgruppe an Stelle des Broms erbracht werden. Bisher ist nur ein Methylcumaron mit der Methylgruppe im Furankern bekannt und zwar das in der Einleitung schon erwähnte β-Methylcumaron. Durch Vergleich der Siedepunkte oder der Schmelzpunkte der leicht zugänglichen Picrate sollte die Stellung erwiesen werden.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst nach der Synthese von Fittig verfahren, um mittelst Natrium und Jodmethyl an Stelle von Brom die Methylgruppe einzuführen. — Während bei Anwendung dieser Synthese in anderen Fällen häufig Reaction von selbst eintritt, und diese so heftig verläuft, dass der Kolben abgekühlt werden muss, wird bei diesem Versuche das Natrium nicht im geringsten angegriffen. Selbst bei längeren Erwärmen tritt nicht die mindeste Reaction ein.

Es wurden nun Versuche mit dem energischer wirkenden Zinkmethyl angestellt, die aber auch nur bestätigen, dass das Bromatom im Monobromcumaron äusserst fest sitzt und nicht so leicht gegen eine andere Gruppe ersetzt werden kann. Überlässt man eine ätherische Lösung von Monobromcumaron mit der berechneten Menge Zinkmethyl in einem Kolben am Rückflusskühler unter beständiger Einleitung von Kohlensäure sich selbst, so findet keine Einwirkung statt und selbst beim Erwärmen kann keine Abscheidung von Zinkbromid wahrgenommen werden.

Als letzter Versuch wurde nun Bromcumaron in trockner Benzollösung mit Zinkmethyl im eingeschlossenen Rohr erhitzt. Bei einer Temperatur von 100° und 24stündigem Erhitzen geht keine Reaction vor sich. Die Temperatur wurde nun nach und nach auf 180° gesteigert und das Erhitzen noch drei Tage lang fortgesetzt. Höher durfte mit der Steigerung der Temperatur nicht gegangen werden, da bei 200° vollkommene Verkohlung eintrat. Nach dem Erkalten war beim Öffnen des Rohrs etwas Druck vorhanden und in der Flüssigkeit konnte eine geringe krystallinische Abscheidung bemerkt werden, die bei der späteren Untersuchung sich als Zinkbromid erwies.

Beim Abdunsten des Benzols blieb zum grössten Teil das Monobromcumaron unverwandelt zurück, ausserdem aber eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit, die von den Krystallen abgegossen wurde. In Eismischung wurde sie nicht fest, zeigte aber noch eine starke Bromreaction. Nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalcium siedet das erhaltene Öl bei 226°—228°, während das β-Methylcumaron bei 188°—189° siedete.

Wenn auch der oben angegebene Siedepunkt etwas zu hoch ist, da mir nur sehr geringe Mengen der Substanz zur Verfügung standen, und derselbe deshalb

nicht mit Genauigkeit angegeben werden konnte, so halte ich doch diese Versuche zur Ermittelung der Stellung des Bromatoms für aussichtslos, da das letztere ebenso fest sitzt wie z. B. im Vinylbromid und niemals eine vollständige Umwandlung von Bromcumaron in Methylcumaron vor sich gehen würde. Von weiteren Versuchen wurde deshalb Abstand genommen.

Über die Einwirkung von Brom auf Monobromcumaron.

Wird in eine Lösung von 5 gr. Monobromcumaron in Schwefelkohlenstoff nach und nach die berechnete Menge von zwei Atomen Brom eingetragen, so findet sofort Entwickelung von Bromwasserstoff statt, und es tritt Erwärmung des Gemisches ein. Beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein fast farbloses Öl, das nach dem Trocknen in Äther noch unter Abspaltung von HBr bei 269°—270° siedet. In Eismischung erstarrt es krystallinisch und schmilzt bei 27°.

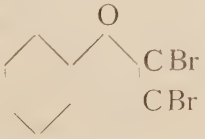
Die Analyse lieferte folgendes auf die Formel des Dibromcumarons $C_8H_4OBr_2$ stimmende Resultat:

0,1478 gr. Substanz gaben 0,2021 gr. AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 57,97.	Br = 58,18.

Es folgt hieraus, dass das zu erwartende Additionsproduct des Tribromcumarons nicht beständig ist und von selbst durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das Dibromcumaron übergeht.

Die Constitutionsformel ist dann folgende:



Von concentrirter Schwefelsäure wird das Dibromcumaron verschmiert, indem sich die Schwefelsäure dabei dunkelbraun färbt.

Tribromcumaron.

$C_8 H_3 O Br_3$

Setzt man zu einer Lösung von Monobromcumaron in Schwefelkohlenstoff einen grossen Überschuss von Brom hinzu, so hinterbleiben nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes kleine, weisse Nadeln, die in kaltem Alcohol ziemlich schwer löslich sind; krystallisirt man sie daraus um so erhält man lange seidenglänzende Nadeln, die bei 85° schmelzen. Der Siedepunkt liegt sehr hoch und musste deshalb mit dem Stickstoffthermometer bestimmt werden. Die Substanz siedet bei 315° — 320° ohne Zersetzung. Es sei noch erwähnt, dass bei der Darstellung dieses Productes häufiger nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs das oben beschriebene ölige Dibromcumaron erhalten wurde, dies wurde mit Schwefelkohlenstoff wieder aufgenommen und nochmals Brom hinzugefügt und so schliesslich wieder kleine Nadeln als Rückstand erhalten.

Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3926 gr. Substanz lieferten 0,6242 gr. Ag Br.

Dies würde auf das Additionsproduct des Tribromcumarons ausgerechnet um 0,27. differiren. Diese Bildung ist jedoch nicht anzunehmen, da sonst das oben beschriebene Dibromcumaron nicht intermediär entstanden sein könnte. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass hier eine Substitution im Kern stattgefunden hat, und hier ein Monosubstitutionsproduct des Dibromcumarons vorliegt, was dadurch noch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass das Tribromcumaron beim Erhitzen mit alcoholischer Kalilauge keinen Bromwasserstoff abspaltet, und ferner auch

aus dem reinen Dibromcumaron erhalten werden kann, indem man auf letzteres einen grossen Überschuss von Brom in ätherischer Lösung und unter guter Abkühlung einige Zeit einwirken lässt; nach und nach erstarrt der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, dem Tribromcumaron. Den erhaltenen Wert auf die Formel $C_8H_3OBr_3$ berechnet ergiebt:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 67,60.	67,49.

Ausserdem wurde noch versucht, Jod an Monobrom- oder an Dibromcumaron zu addiren, um ein Jodbromproduct zu erhalten, doch waren die Resultate negativ, ebenso die weiteren Versuche für Brom eine Hydroxylgruppe einzuführen. Dibrom- und Tribromcumaron wurden zunächst am Rückflusskühler längere Zeit mit frischgefällten Ag_2O gekocht; da hier keine Einwirkung stattfand, wurde der Versuch im eingeschlossenen Rohr vorgenommen und von 100 bis 150° erhitzt; aber auch hier wurden die Ausgangsproducte stets unverändert zurückerhalten.

Nitrodibromcumaron.

$C_8H_3OBr_2NO_2$

Um zu sehen, ob auch das Dibromcumaron noch ein Nitroproduct liefert, wurde ersteres analog dem Monobromcumaron mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Nach dem Erkalten schieden sich auch hierbei aus der Salpetersäure kleine Krystalle ab, die sich in Alcohol schwer lösen und daraus als feine Nadeln von weisser Farbe erhalten werden. Schmelzpunkt beträgt 188°.

Die Analyse lieferte folgendes auf die Formel: $C_8H_3OBr_2NO_2$ stimmendes Resultat:

0,1045 gr. Substanz gaben 3,8 ccm feuchten N. bei einem Barometerstande von 755 mm und bei einer Temperatur von 13°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,36	N = 4,27

In der alcoholischen Mutterlauge bleibt auch hier eine niedriger schmelzende Substanz zurück, die sich ebenfalls beim Verdünnen mit Wasser und Einengen der Flüssigkeit als ein dickflüssiges Öl abscheidet, aus dem nach und nach Nadeln auskrystallisiren, die aber bei verschiedenen Versuchen einen schwankenden Schmelzpunkt zeigten und vor dem anhaftenden höher schmelzenden Product nicht befreit werden konnten.

Durch Eindampfen der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit konnte im Rückstande die Bildung von Pikrinsäure ebenfalls constatirt werden.

Über die Einwirkung von Chlor auf Monochlorcumaron.

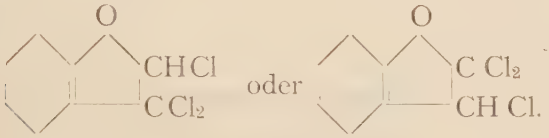
Trichlorcumaron.

$C_8H_5OCl_3$

Leitet man in eine ätherische Lösung von Monochlorcumaron einen getrockneten Chlorstrom ein, so ist die Entwicklung von Halogenwasserstoff längst nicht eine so erhebliche wie bei der Einwirkung von Brom auf Monobromcumaron, die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich braun. Nach vollständiger Sättigung der Lösung hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers ein leicht bewegliches Öl, das nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalciums ohne Zersetzung siedet und zwar bei 258°—260°. Es erstarrt

sofort in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol schöne, weisse, lange Nadeln bildet, vom Schmelzpunkt 78°.

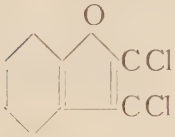
Aus der folgenden Analyse geht hervor, dass sich ein Trichlorcumaron gebildet hat, und zwar liegt hier ein Additionsproduct vor, was durch die weitere Behandlung mit alcoholischem Alkali bestätigt wird. Also entweder



0,1550 gr. Subst. lieferten 0,3010 gr. Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 47,65.	Cl = 47,87.

Dichlorcumaron.



Durch längeres Erhitzen des erhaltenen Trichlorcumarons mit einer concentrirten alcoholischen Alkalilösung vom Rückflusskühler wird ein Molekül Chlorwasserstoff abgespalten und man gelangt zu dem Dichlorcumaron.

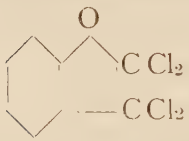
Die Flüssigkeit nimmt nach und nach eine dunklere Färbung an und nach beendeter Reaction scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser am Boden des Gefässes ein dickes Öl ab, dass bei der Destillation mit Wasserdämpfen fast farblos übergeht und in Eismischung krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig, da eine ziemliche Verschmierung eintritt. Die erhaltene Substanz ist in Alcohol ziemlich leicht löslich

und liefert daraus unkrystallisirt farblose Blättchen, die zu mehreren angeordnet sind und bei $42^0 - 43^0$ schmelzen. Bei längerem Aufbewahren färben sie sich rötlich und zerfliessen. Sie sind nicht unzersetzt destillirbar.

Die Chlorbestimmung ergab aus 0,1363 gr. Subst. 0,2063 gr. Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 37,63 %.	37,44 %.

Tetrachlorcumaron.



Das Tetrachlorcumaron erhält man leicht durch längeres Einleiten eines getrockneten Chlorstroms bis zur vollkommenen Sättigung in eine Dichlorcumaronlösung in Schwefelkohlenstoff. Nach Verdunsten des letzteren bleiben kleine gelbe Nadeln zurück, die aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt bei 131^0 schmelzen und ganz beständig sind.

Analyse:

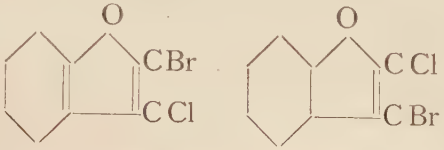
0,1502 gr. Subst. ergaben 0,3325 gr. Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 55,03.	Cl = 54,72.

Über die Einwirkung von Brom auf Monochlorcumaron und umgekehrt von Chlor auf Monobromcumaron.

Es sollte versucht werden, ob es nicht möglich sei, die beiderseitigen Additionsproducte zu erhalten und von diesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff

zu den beiden Isomeren dem Chlorbromcumaron und Bromchlorcumaron zu gelangen, deren Constitution folgende sein würde.



Beim Vermischen der Lösungen von Monochlorcumaron und Brom in Schwefelkohlenstoff erwärmt sich das Gemisch etwas und es tritt eine ganz schwache Entwicklung von Halogenwasserstoff ein. Die Lösung wird heller gefärbt, jedoch wird die zur Bildung eines Dibromadditionsproductes nötige Menge Brom nicht völlig gebraucht, da die Entfärbung der Lösung keine vollständige ist. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleiben lange Nadeln, diese werden zweckmässig aus Alcohol, worin sie schwer löslich sind, mehrmals umkrystallisirt, wobei lange, bei 91° schmelzende schneeweisse Krystalle erhalten werden, dieselben sieden unzersetzt bei 277—280°.

Aus vier Gramm Monochlorcumaron und der berechneten Menge Brom wurde ungefähr 6,5 gr. Rohproduct erhalten. Aus den zahlreich angefertigten Analysen konnte kein positives Resultat erzielt werden, es findet hier höchstwarscheinlich nur eine teilweise Addition von Brom statt.

Es mögen die Resultate einiger Analysen, die von verschieden dargestellten Substanzen angefertigt wurden, angeführt werden:

1. 0,2093 gr. Subst. lieferten 0,3831 Halogensilber.
2. 0,2149 gr. „ „ 0,3840 „ „
3. 0,2053 gr. „ „ 0,3635 „ „

Bei der Überführung des Halogensilbers in Chlorsilber durch Überleiten eines getrockneten Chlorstroms über das erhitzte Halogensilber, um aus der Gewichts-

differenz durch Multiplikation derselben mit 4 das Bromsilber zu erhalten, stimmten die erhaltenen Resultate weder auf das Dibromchlorcumaron noch auf das Bromchlorcumaron, da die Gewichtsdifferenz eine viel zu geringe war und das Bromsilber zu der Menge des Chlorsilbers in gar keinem Verhältniss stand.

Es wurde erhalten:

Ag Cl:	Ag Br:
1. 0,2567.	1. 0,1264.
2. 0,2628.	2. 0,1212.
3. 0,2223.	3. 0,1412.

Um vielleicht durch Abspalten von Halogenwasserstoff ein einheitliches Product zu erhalten, wurde die Substanz am Rückflusskühler längere Zeit mit alcoholischen Alkali gekocht und es konnte hier die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages konstatirt werden. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich am Boden des Gefässes ein dunkles Öl ab, das mit Wasserdämpfen übergetrieben fast farblos überdestillirte. — Dasselbe wurde durch Aufnahme in Äther von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und als Rückstand hinterblieb eine ölige Substanz, aus der sich kleine nadelförmige Krystalle bildeten. Dieselben wurden durch Trocknen auf Thonplatten von dem ihnen anhafteten Öl befreit. Bei den verschiedenen Versuchen wurden immer schwankende Schmelzpunkte erhalten, so z. B. 51^0, 64^0, woraus hervorgeht, dass auch hier kein einheitliches Product erzielt werden konnte.

Ebenfalls so resultatlos verliefen die weiter angestellten Versuche durch Einwirkung von Chlor auf Monobromcumaron zu dem Dichlorbrom- resp. Chlorbromcumaron zu gelangen. —

Leitet man zu diesen Zwecke in eine ätherische Lösung von Monobromcumaron einen getrockneten Chlorstrom unter Eiskühlung ein, so ensteht sofort eine erhebliche Halogenwasserstoffentwicklung und die Lösung

färbt sich dunkler. Als Rückstand hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalciums unter geringer Abspaltung von Halogenwasserstoff bei einer Temperatur von 228°—230° siedet. In Eismischung erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, die schon bei Handtemperatur schmilzt. Schmelzpunkt 31°. Auch hier wurden eine Anzahl Analysen angefertigt, die zu keinem positiven Resultat führten; von denen einige erwähnt seien.

Analyse:

1. 0,2950 gr. Subst. gaben 0,4581 Halogensilber.
2. 0,6340 gr. „ „ 0,5603 „ „

Bei der Behandlung des erhaltenen Halogensilbers mit Chlor zur Überführung in Chlorsilber war die Gewichtsdifferenz so gering, dass hier nur noch eine geringe Menge Brom zugegen gewesen sein kann, so verlor Analyse

No. 1 nur 0,0073 an Gewicht, was einem Gehalt an 0,0292 Ag Br entsprechen würde. Analyse No. 2 lieferte 0,0252 Ag Br.

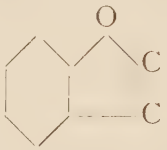
Es lässt sich dies nicht anders erklären, als das hier eine Verdrängung des Bromatoms durch Chlor stattgefunden hat, und ausserdem noch Chlor addirt worden ist, was aus der Menge des gefundenen Halogensilbers hervorgeht.

Da bei den zahlreichen Versuchen keine definitiven Resultate erzielt werden konnten, wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromcumaron.

Es sollte durch diesen Versuch festgestellt werden, ob sich aus dem Monobromcumaron nicht noch einmal

Bromwasserstoff abspalten lässt und man so zu einer ganz ungesättigten Verbindung mit dreifacher Bindung gelangt, von folgender Constitution;



Erhitzt man zu diesem Zwecke Monobromcumaron mit einem grossen Überschuss von Natriumäthylat im eingeschlossenen Rohr zunähst auf 100° einen Tag lang, so scheidet sich eine beträchtliche Menge Bromnatrium ab. Beim Öffnen des Rohres ist nicht der geringste Druck vorhanden und beim Verdünnen der Flüssigkeit färbt sich dieselbe ganz milchig und am Boden scheidet sich ein braunes Öl ab, desssen eigentümlicher starker Geruch gleich beim Öffnen des Rohres wahrgenommen werden konnte.

Durch Ausschütteln mit Äther wurde das Öl von der erhaltenen wässrigen Flüssigkeit getrennt, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ging bei der Destillation ein farbloses Öl über, wesches unzersetzt bei 234—236° siedete, aber noch eine starke Bromreaction zeigte. Aus diesem Grunde wurde es nochmals auf dieselbe Weise in eingeschlossenen Rohr diesmal bei einer Temperatur von 120° längere Zeit erhitzt. Es fand wieder eine krystallinische Abscheidung statt, jedoch zeigte auch das hierbei erhaltene Öl noch eine Bromreaction, und eine Brombestimmung ergab noch einen Gehalt von ungefähr 5% Brom.

Erst nach abermaligem Behandeln mit Natriumäthylat bei 130°—140° und tagelangen Erhitzen wurde ein Product erhalten, das nur noch Spuren von Brom enthielt und dessen Siedepunkt bis auf 245°—247° gestiegen war. Es stellt so ein leichtbewegliches, starklichtbrechendes Öl dar von eigentümlichen Geruch und

besitzt ein specifisches Gewicht von 1,0551 (14°) und einen Brechungsindex von 1,5080 (17°).

Die Resultate mehrerer übereinstimmender Analysen erfüllten die Erwartungen von der Bildung der oben angedeuteten Substanz mit dreifacher Bindung nicht, vielmehr liess sich aus den erhaltenen Werten vorläufig nur die empirische Formel $C_7H_9O_2$ ableiten. Daraus eine Constitutionsformel aufzustellen, war unmöglich.

Analysen:

Gefunden:	C	H
1.	67,36.	7,24.
2.	66,95	7,34.

Während für C = 82,76% und für H = 3,44% gefunden werden musste.

Da die Ausbeuten den angewandten Mengen nie entsprachen, aus 12 gr. Monobromcumaron wurden immer nur 4—5 gr. von diesem Öl erhalten, unterwarf ich noch die ausgeätherten alcalischen Rückstände einer näheren Untersuchung und erzielte hier bessere Resultate. Nach dem Ansäuern der alcalischen Flüssigkeit und Ausschütteln mit Äther, hinterbleibt nach Verdunsten der letzteren ein dunkles Öl, das nach und nach krystallinisch erstarrt, und sich in Sodalösung vollkommen unter Aufbrausen auflöst; es folgt hieraus, dass eine organische Säure vorliegt. Durch Trocknen auf Thonplatten erhält man eine schmutzig gelbe Substanz, die sich aus kleinen feinen Nadeln zusammensetzt und in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Aus verdünntem Alcohol scheiden sich weisse Krystalle ab, die bei 137° schmelzen, und somit mit dem von Baeyer und Fritsch[1]) für Orthooxyphenylessigsäure angeführten Schmelzpunkt übereinstimmten. Eine wässrige Lösung der Säure giebt, wie erforderlich mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

1. Ber. 17, 974.

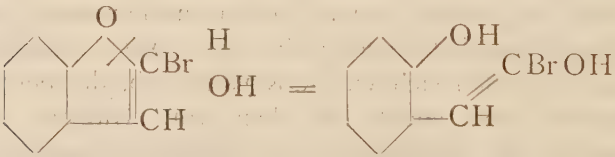
Zur weiteren Identificirung wurde die Substanz durch Destillation in das zugehörige Anhydrid, das Lacton übergeführt. Unter Wasserabspaltung geht sie hierbei bei dem von Baeyer und Fritsch angegebenen Siedepunkt 236—238° als hellgelbes Öl über, das alsbald erstarrt. Aus der ätherischen Lösung erhält man die für das Anhydrid characteristischen rautenförmigen Tafeln, deren Schmelzpunkt auch hier wieder Übereinstimmung zeigte, 49°.

Eine von der gereinigten Säure angefertigten Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte definitiv die Bildung von o-Oxyphenylessigsäure.

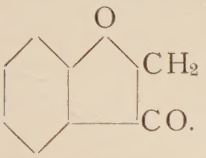
0,1065 gr. Substanz lieferten 0,2458 gr. CO_2 und 0,0520 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,16	C = 62,93
H = 5,26	H = 5,42.

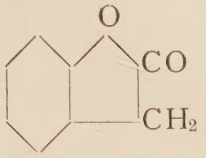
Es hat hier demnach eine vollkommene Spaltung des Furankerns im Cumaron stattgefunden, die man sich durch Anlagerung von 2. Mol. Wasser entstanden denken kann unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff. Ferner kann man hieraus mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Stellung des Bromatoms schliessen, indem die Spaltung sich, wenn es sich in α-Stellung befindet, ungezwungener erklären lässt:



Wie die folgende Zusammensetzung zeigt, ist das erhaltene Lacton isomer dem von R. Stoermer und anderen dargestellten Cumaranon und kann deshalb als Isocumaranon bezeichnet werden



Cumaranon.



Isocumaranon.

Ausserdem sei noch angeführt, dass bei einem Versuche, concentrirtes alcoholisches Alkali für Natriumäthylat zu verwenden, dieselben Ergebnisse erzielt wurden. Das oben beschriebene Öl wurde von demselben Siedepunkt erhalten, ferner die o-Oxyphenylessigsäure und diese noch in besserer Ausbeute als nach der ersten Methode.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium zu Rostock, auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, meinen hochverehrten Herren Lehrern Professor Dr. A. Michaelis und Privatdocenten Dr. R. Stoermer für die freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.